



TITLE:

強誘電性転移における双極子相互作用

AUTHOR(S):

徳永, 正晴; 川崎, 辰夫

CITATION:

徳永, 正晴 ...[et al]. 強誘電性転移における双極子相互作用. 物性研究
1964, 2(5): 229-240

ISSUE DATE:

1964-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/85603>

RIGHT:

強誘電性転移における双極子相互作用

徳 永 正 晴 , 川 崎 辰 夫 (京大理)

(7月21日受理)

§ 1 Introduction

強誘電性相転移は、格子振動の不安定性によつて起る変位型と、双極子配向の秩序無秩序型とに分けられている。本論では磁性体との対応が付き、相異点をはつきりさせ易いという観点から後者について考える。双極子、分極率の担い手である分子の集団を取扱う立場から出発した強誘電体の理論は今のところ磁性体研究に対応させれば、分子場近似の段階といえる。分極媒体間の相互作用はまだ十分解明されていないので、有効ハミルトニアンが完全に設定されたというわけにはいかない。しかしながら分極間の力としては、分子間の反撥力等の近距離力と同程度或いはそれ以上に、長距離力である双極子相互作用が強誘電体を取扱う場合重要と考えてよいだろう。従つて双極子相互作用からどれだけのことがいえるかを理論的に追求する仕事が多くの人によつてなされてきたがその長距離性の為に、統計力学的取扱いが十分できていない。

Lax⁽¹⁾ は永久双極子のみからなる系を spherical model で取扱い、単純立方格子では強誘電的配列により、反強誘電的配列がエネルギー的に有利であり2次の転移をもつことを示した。但し、彼は誘電体の特徴の一つである分極率の効果を全然考慮していない。Y. Takagi⁽²⁾ は立方格子の格子点に分極率をもつた双極子、体中心に分極率のみをもつたイオンを置いたモデルをとり、体中心の分極率が一定値以上のとき強誘電的配列をとり得ることを示した。更に相転移点近傍の諸性質について全般的な結果を導いている。

本試論においては Takagi の方法にならい、これをミクロな立場から基礎付けを与えると共に多少の一般化を行う。系としては一定の格子上に並んだ分極率 \vec{a}_i をもつ双極子の集合を考える。相互作用は双極子間相互作用のみとする。近距離力の性質はよく解つていないので、特に必要なときは現象論的に導入されうる形で議論は展開する。無限に広がった系を考え形依存性は考慮しな

い。分子場近似を適用するが長距離力を考えているので十分よい結果が期待される。この形式は Lax や Takagi の結論の多くを含む。応用として NaCl 型結晶の場合や、格子定数の比が $\frac{1}{2} : 1 : 1$ の場合の配向の安定性について議論する。更に最近 X 線解析等で確かめられている NaNO_2 や Thiourea の sinusoidal antiferro. 相の説明の出発点となりうると考えている。

§ 2 誘電体における一般式

分極率テンソル α_i ，永久双極子 $\mu_i (= \mu_i \vec{\epsilon}_i)$ — μ_i は大きさ、 ϵ_i はその方向の単位ベクトル — をもつ分子集団を考える。誘起双極子能率は瞬間的な局所場 E_i^* により $\alpha_i E_i^*$ で表わされる。一様な外場を E_0 とすると

$$E_i^* \equiv E_0 + \sum_j A_{ij} m_j \quad (2.1)$$

ここに A_{ij} は i 番目と j 番目の分子間の双極子相互作用を表すテンソルで

$$\begin{aligned} A_{ij} &\equiv r_{ij}^{-3} \{ 3 r_{ij} \cdot r_{ij} - 1 \} \quad (i \neq j) \\ A_{ij} &\equiv 0 \quad (i = j) \end{aligned} \quad (2.2)$$

m_j は j 番目の分子の全双極子能率で (2.1) で表される局所場を用いて

$$m_j \equiv \mu_j + \alpha_j E_j^* \quad (2.3)$$

と表わされる。

全エネルギー U は

$$U \equiv U_{\text{ext}} + U_{\text{dip}} + U_{\text{int}} \quad (2.4)$$

で与えられる。(3) ここで

$$U_{\text{ext}} \equiv -E_0 \sum_j \vec{m}_j \quad (2.5)$$

$$U_{\text{dip}} \equiv -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} m_i A_{ij} m_j \quad (2.6)$$

$$U_{\text{int}} \equiv \sum_j \int_{\mu_j}^{m_j} E_j^* d m_j = \frac{1}{2} \sum_j E_j^* \alpha_j E_j^* \quad (2.7)$$

(2.1), (2.3) を使つて E^*, \vec{m} を消去し、系固有のパラメータ α_i, μ_i 及び ϵ_i 外場 E_0 を使つて書き直すと

$$U \equiv -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mu_i \vec{\epsilon}_i \cdot A_{ij} \vec{\epsilon}_j \mu_j - \sum_i \mu_i \vec{\epsilon}_i \cdot \vec{\phi}_i E_0 - \frac{1}{2} \sum_i E_0 \vec{\alpha}_i \cdot \vec{\phi}_i E_0 \quad (2.8)$$

$$\vec{\phi}_i \equiv 1 + \sum_j \vec{\alpha}_i A_{ji} + \sum_{j,k} \vec{\alpha}_i A_{jk} \alpha_j A_{ji} + \dots \quad (2.9)$$

必要ならば近距離力は一般に $-\sum_{i \neq j} \frac{1}{2} v(\vec{\epsilon}_i, \vec{\epsilon}_j)$ の形でつけ加えておけばよい。 $\vec{\phi}_i$ は $\vec{\alpha} = 0$ のとき単位テンソル 1 になることから明らかなように永久双極子のみの場合に比較して μ_i に働く電場を強めることに寄与しており、これが誘電体の特徴である。(2.8) 式は誘電体の問題一般の出発点となる式である。

§ 3 強誘電性相転移の一般式 (分子場近似理論)

相転移点近傍の誘電率, 比熱等の問題は Takagi によつて論じられており、本論のモデルでも殆んど同様の結論 (一般式) が得られるにすぎない。ここでは特に結晶構造によつて強・反強誘電性配列のいずれが安定となりうるかに重点をしぼる。

2 種の分子が各々副格子上に配列しているモデルを考え、永久双極子, 単位体積当りの分極率 (従つて格子定数の単位を 1 とする) をそれぞれ $\mu_A, \mu_B, \alpha_A, \alpha_B$ とする。このとき

$$U = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{i \neq j \\ \ell, \ell' = A, B}} \mu_i' \vec{\epsilon}_i \cdot A_{ij}'' \vec{\epsilon}_j' \mu_j' - \sum_i \mu_i' \vec{\epsilon}_i \cdot \vec{\phi}_i' E_0 - \frac{1}{2} \sum_{\ell = A, B} E_0 \vec{\alpha}_i' \cdot \vec{\phi}_i' E_0 \quad (3.1)$$

分子場近似を導入し個々の双極子に有効内部電場 E_i' が作用している形に書き直す。従つて電場の 2 乗に比列する最後の項はおとす。

$$U = - \sum_i \mu_i^A \vec{\epsilon}_i^A \cdot \vec{E}_i^A - \sum_j \mu_j^B \vec{\epsilon}_j^B \cdot \vec{E}_j^B \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned}
 E_i^A = & \sum_j A_{ij} \phi_j^A \langle \vec{\epsilon}_j^A \rangle \mu^A + \sum_j A_{ij}^* \phi_j^B \langle \vec{\epsilon}_j^B \rangle \mu^B \\
 & + (1 + \sum_j \vec{a}^A A_{ij} \phi_j^A + \sum_j \vec{a}^B A_{ij}^* \phi_j^B) E_0
 \end{aligned} \quad (3.3)$$

ここで A_{ij} は i, j が同一格子, A_{ij}^* は i, j が異なる格子にまたがる場合の相互作用である ϕ^A, ϕ^B は次の式で定義される。

$$\begin{aligned}
 \phi_i^A = & 1 + \sum_j \vec{a}^A A_{ji} + \sum_j \vec{a}^B A_{ji}^* + \sum_{j,k} \vec{a}^A A_{kj} \vec{a}^A A_{kj} \vec{a}^A A_{ji} + \dots \\
 = & 1 (1 - \vec{a}^A \sum_j A_{ij} - \vec{a}^B \sum_j A_{ij}^*)^{-1}
 \end{aligned} \quad (3.4A)$$

$$\phi_i^B = 1 (1 - \vec{a}^B \sum_j A_{ij} - \vec{a}^A \sum_j A_{ij}^*)^{-1} \quad (3.4B)$$

$\langle \dots \rangle$ は weight factor $e^{-\beta U}$ による平均値を表す。従つて

$$\langle \vec{\epsilon}_i^A \rangle = e_i^A L\left(\frac{\mu^A}{k_B T} |E_i^A|\right) \quad (3.5)$$

ここに $L(x)$ は Langevin 函数を表し、

$$e_i^A = E_i^A / |E_i^A| \quad (3.6)$$

である。B 格子についても同様な式が成立つ。転移点を $E_0 = 0$ で温度を高温から下げてきた場合はじめて自発分極 $\langle \epsilon \rangle$ が有限に残る温度と定義する。(本論の近似の範囲では誘電率に異常があらわれる点と一致する。) この温度近傍で $\mu^A |E_i^A| / k_B T$ は十分小さいから (3.5) 式の右辺を展開して第一項をとる。

$$\langle \vec{\epsilon}_i^A \rangle = \frac{\mu^A}{3k_B T} \left\{ \sum_j A_{ij} \phi_j^A \langle \vec{\epsilon}_j^A \rangle \mu^A + \sum_j A_{ij}^* \phi_j^B \langle \vec{\epsilon}_j^B \rangle \mu^B \right\} \quad (3.7A)$$

$$\langle \vec{\epsilon}_i^B \rangle = \frac{\mu^B}{3k_B T} \left\{ \sum_j A_{ij}^* \phi_j^A \langle \vec{\epsilon}_j^A \rangle \mu^A + \sum_j A_{ij} \phi_j^B \langle \vec{\epsilon}_j^B \rangle \mu^B \right\} \quad (3.7B)$$

フーリエ成分で書くと

$$D \cdot \begin{pmatrix} \langle \vec{\epsilon}_k^A \rangle \\ \langle \vec{\epsilon}_k^B \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 - \frac{(\mu^A)^2}{3k_B T} A_k \phi_k^A, & -\frac{\mu^A \mu^B}{3k_B T} A_k^* \phi_k^B \\ -\frac{\mu^A \mu^B}{3k_B T} A_k^* \phi_k^A, & 1 - \frac{(\mu^B)^2}{3k_B T} A_k \phi_k^B \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \langle \vec{\epsilon}_k^A \rangle \\ \langle \vec{\epsilon}_k^B \rangle \end{pmatrix} = 0 \quad (3.8)$$

ここでフーリエ変換は

$$A_{\mathbf{k}} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} A_{ij} e^{i\mathbf{k}(i-j)}$$

によつて行なわれた。即ち

$$\phi_{\mathbf{k}}^A = 1(1 - \vec{\alpha}^A A_{\mathbf{k}} - \vec{\alpha}^B A_{\mathbf{k}}^*)^{-1} \quad (3.9A)$$

$$\phi_{\mathbf{k}}^B = 1(1 - \vec{\alpha}^B A_{\mathbf{k}} - \vec{\alpha}^A A_{\mathbf{k}}^*)^{-1} \quad (3.9B)$$

であり $A_{\mathbf{k}}, A_{\mathbf{k}}^*$ はそれぞれ定義された suffix (i, j) の空間で変換してある。
波数 \mathbf{k} に依存する転移点は (3.8) 式より

$$\text{Det } |D| = 0 \quad (3.10)$$

の解として与えられる。厳密な式 (3.5) を展開して得られた (3.7) のフーリエ成分 (3.8) は元々異なる \mathbf{k} をもつ $\langle \vec{\epsilon}_{\mathbf{k}} \rangle$ が相互に独立であるとして得られた結果と一致している。従つて転移点に関する限り \mathbf{r} -空間, \mathbf{k} -空間いずれにおいても双極子は有効磁場内で自由に回転するという描像になる。

§ 4 CsCl 型結晶

Takagi の方法の一般化が本論の一つの目的なので、まず対応のつき易い CsCl 型結晶について調べる。

(1) Ferroelectricity

(3.8) 式において、 $\mathbf{k} = 0$, $\langle \vec{\epsilon}_0^A \rangle$ と $\langle \vec{\epsilon}_0^B \rangle$ が平行の場合強誘電性配列となる。簡単のため分極率は等方的で対角成分 α^A, α^B のみとする。立方対称性より A_0, A_0^* の非対角成分は全て zero となり (3.10) 式は 3 つの行列式の積にかける。 $(A_0)_{ii} = (A_0^*)_{ii} = A_0 = \frac{4\pi}{3} (i : x, y, z)$ を用いると (3.9) より

$$\phi_0^A = \phi_0^B = \{1 - A_0(\alpha_A + \alpha_B)\}^{-1} = \phi \quad (4.1)$$

従つて

$$\begin{pmatrix} 1 - \frac{(\mu^A)^2}{3k_B T} \phi A_0, & -\frac{\mu^A \mu^B}{3k_B T} \phi A_0 \\ -\frac{\mu^A \mu^B}{3k_B T} \phi A_0, & 1 - \frac{(\mu^B)^2}{3k_B T} \phi A_0 \end{pmatrix} = 0 \quad (4.2)$$

これをとくと転移点は

$$T_c = \frac{(\mu^A)^2 + (\mu^B)^2}{3k_B} \frac{A_0}{1 - A_0(\alpha^A + \alpha^B)} \quad (4.3)$$

で与えられる。

(2) Antiferroelectricity

格子間隔を1としているので $\mathbf{k} = \pi$ が反強誘電性配列である。簡単のため $\mathbf{E}_i^A \parallel \mathbf{E}_i^B$ の場合に限る。各副格子は単純立方格子であるから Luttinger-Tisza⁽⁴⁾ によれば A_π の最大値は Z_5 図(1)の場合である。($A_\pi = A[\pi, \pi, 0] = 5.351$) A_π^* は Z_5 の配列のときに体心に働く電場だから zero である。

(1)の場合と同様にして計算すると、

$$T_N^A = \frac{(\mu^A)^2}{3k_B T} \frac{A_\pi}{1 - \alpha^A A_\pi} \quad (4.4A)$$

$$T_N^B = \frac{(\mu^B)^2}{3k_B T} \frac{A_\pi}{1 - \alpha^B A_\pi} \quad (4.4B)$$

の2つの転移点を得る。我々の転移点の定義。

より実現するのは $T_N = \text{Max}\{T_N^A, T_N^B\}$ である。

体心に働く電場が zero となる為、双極子相

相互作用のみでは互に相互作用のない2つの単純立方格子系が分離している場合と同じ現象が生じている。

(3) Ferrielectricity

これは $\langle \vec{\epsilon}_0^A \rangle$ と $\langle \vec{\epsilon}_0^B \rangle$ が平行の場合である。

転移点は

$$T_c^* = \frac{(\mu^A)^2 - (\mu^B)^2}{3k_B} \frac{A_0}{1 - A_0(\alpha^A + \alpha^B)} \quad (4.5)$$

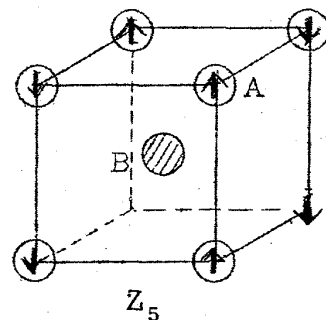


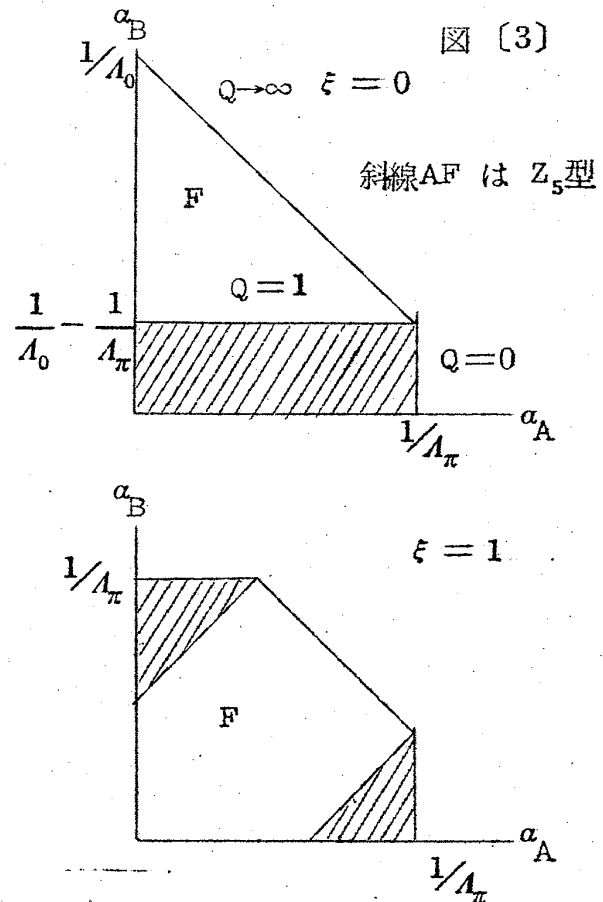
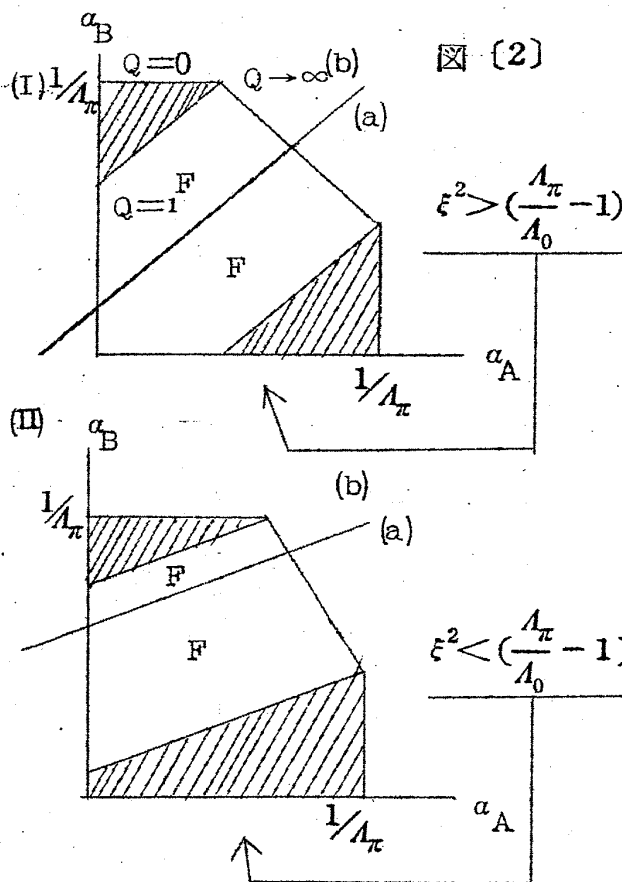
図 (1)

となる。(4.3)と比較すると常に $T_C > T_C^*$ である。 MnF_2 型の反強磁性に相当するフェリ誘電性は、近距離力が存在しなければ有限温度ではおこらないことがわかる。

(4) 解の安定性

転移点における自由エネルギーの小さい方が安定であるという Takagi の議論はそのまま我々の場合にも適用できて、転移温度の大きい方の相が実現することが示される。(3)で述べたようにCsCl型ではつねに $T_C > T_C^*$ なので T_C と T_N の比較をすればよい。 $\mu^A \geq \mu^B$ として一般性を失わないから $\mu^B/\mu^A = \xi (\leq 1)$ とする。反強誘電性転移には2つの転移点 T_N^A, T_N^B が存在したが、その大小は ξ と α^A, α^B で変化する。 $T_N^A > T_N^B$ (case (a)), $T_N^B > T_N^A$ (case (b)) 各々の場合について $Q = T_C/T_N^A$, $Q = T_C/T_N^B$ のグラフをTakagi の処法に従って、 ξ, α^A, α^B を変数として書くと図2になる。

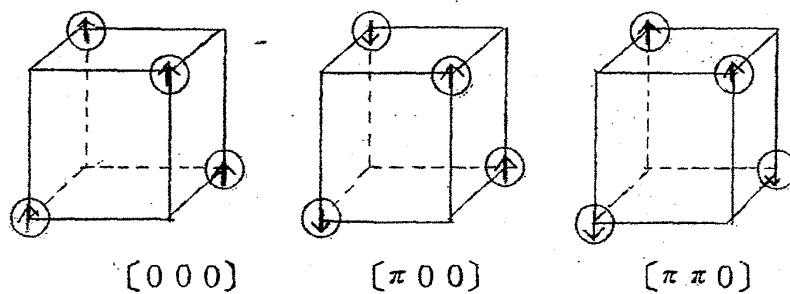
$\xi^2 \geq (\frac{\Lambda_\pi}{\Lambda_0} - 1)$ で図はI, IIに分けてある。即ち $\alpha_A = \alpha_B = 0$ のとき強誘電的か反強誘電的かを示している。 $\xi = 0$ のときTakagi⁽⁵⁾のp.830の図に一致し、 $\xi = 1$ のときp.832に相当した図が得られる。



§ 4 NaCl 型 結 晶

結晶構造の違いによる、相の安定性の相異を調べるため、NaCl 型格子を考える。簡単のため A 分子は双極子と分極率、B 分子は分極率のみとする。§ 4 と同じ仮定で議論を展開する。A 分子の双極子配列は強・反強配列を考える限り、次の 3 通りしか存在しない。図 4

図 [4]



各々の場合 A (A の格子点に働く電場) , A^* (B の格子点に働く電場になる) を ref. 4 の方法で計算すると

	$[0 0 0]$	$[\pi 0 0]$	$[\pi \pi 0]$
A	$\frac{1}{2} A_0$	$\frac{1}{4} p$	$-\frac{1}{2} p$
A^*	$\frac{1}{2} A_0$	$\frac{1}{4} q$	$-\frac{1}{2} q$

$$p = 4.334 \left(S \left[0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right] \right)$$

$$q = 15.041 \left(-S \left[0 \frac{1}{2} 0 \right] \right)$$

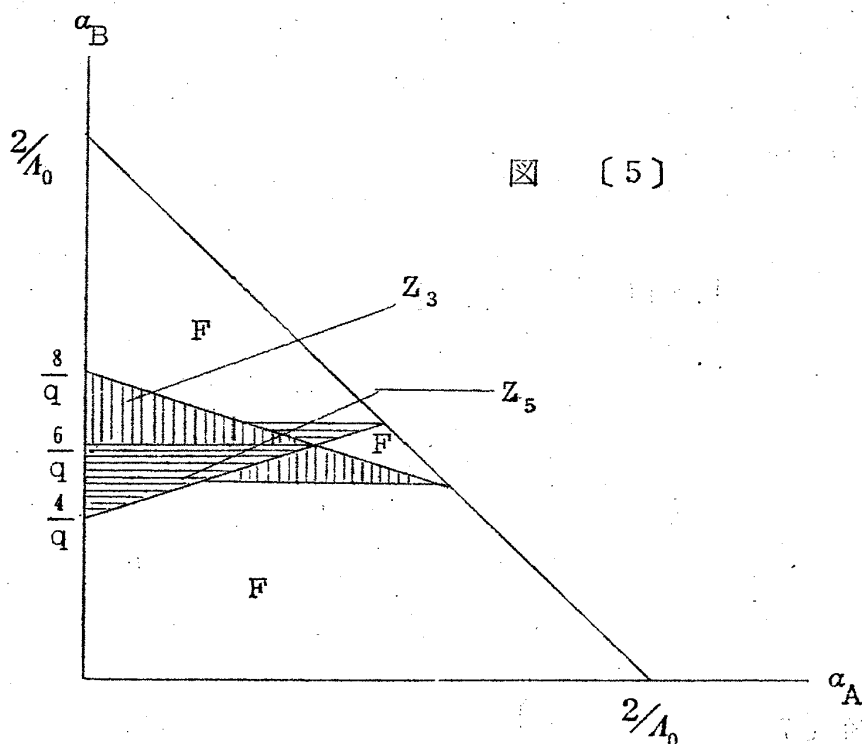
各々の B 副格子の分極は格子全体のエネルギーを最低にする方向に生じる筈で、その直上、直下の双極子の方向と一致する。ref. 4) に従つて全体の配列は Z_1 , Z_3 , Z_5 型になる。NaCl 型では A_π^* が zero でないので両方の副格子が相互作用を及ぼし合うことが特徴である。§ 4 と同様転移点は

$$T_c(Z_1) = \frac{\mu^2}{3k_B} \frac{\frac{1}{2} A_0}{1 - \frac{1}{2} A_0 \frac{1}{2} (\alpha^A + \alpha^B)} \quad (5.1)^*$$

$$T_N(Z_3) = \frac{\mu^2}{3k_B} \frac{\frac{1}{4}p}{1 - \frac{1}{8}p\alpha^A - \frac{1}{8}q\alpha^B} \quad (5.2)$$

$$T_N(Z_5) = \frac{\mu^2}{3k_B} \frac{-\frac{1}{2}p}{1 + \frac{1}{4}p\alpha^A - \frac{1}{4}q\alpha^B} \quad (5.3)$$

となる。 $T_N(Z_3) > T_N(Z_5)$, $T_N(Z_5) > T_N(Z_3)$ に従つて、 $Q = T_C/T_N(Z_3)$, $Q = T_C/T_N(Z_5)$ のグラフを前節と同様にかくと図〔5〕となる。



図〔5〕

(* 分子の密度が $1/2$ に減っているので 2 で割つてある)

§ 6 $\{\frac{1}{2}, 1, 1\}$ 構造の安定性

立方結晶でなくとも A_k の値さえ求まれば、(3.10)式以下の議論は同様にできる。H. Takahashi⁽⁶⁾ の Lorentz field の表と ref. 4) の方法を使えば格子をある主軸方向に 2^n ($n=\pm 1, 2, 3$) 伸縮したときの A_k, A_k^* (k は 1 つ又は 2 つの主軸方向に $\pi/2^n$ — $n=1, 2, 3$) の値が簡単に求まる。ここでは NaNO_2 の場合を意識して、双極子の向く軸に垂直な方向に $\frac{1}{2}$ 縮めた場合を考える。格子点と体心に双極子と分極率をもつた A 分子, Z 方向 $\frac{1}{2}$ だけ上に

徳永・川崎

分極率のみの B 分子をおく (図 [6])

と A , A^* の値は

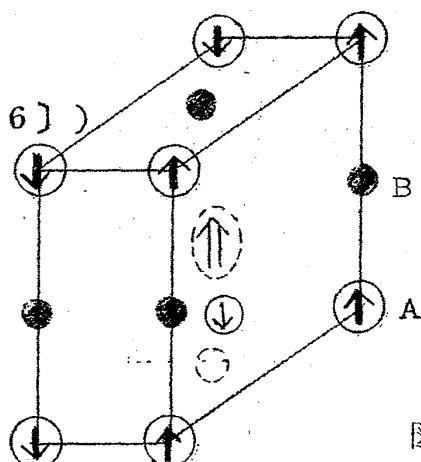


図 [6]

	$[000]$	$[\pi 00]$	$[0\pi 0]$	$[\pi\pi 0]$	$[\uparrow\downarrow]^*$
A	5.7584	15.041	-5.479	5.1664	-19.0848
A^*	28.9923	25.7481	44.3654	25.6264	57.3331

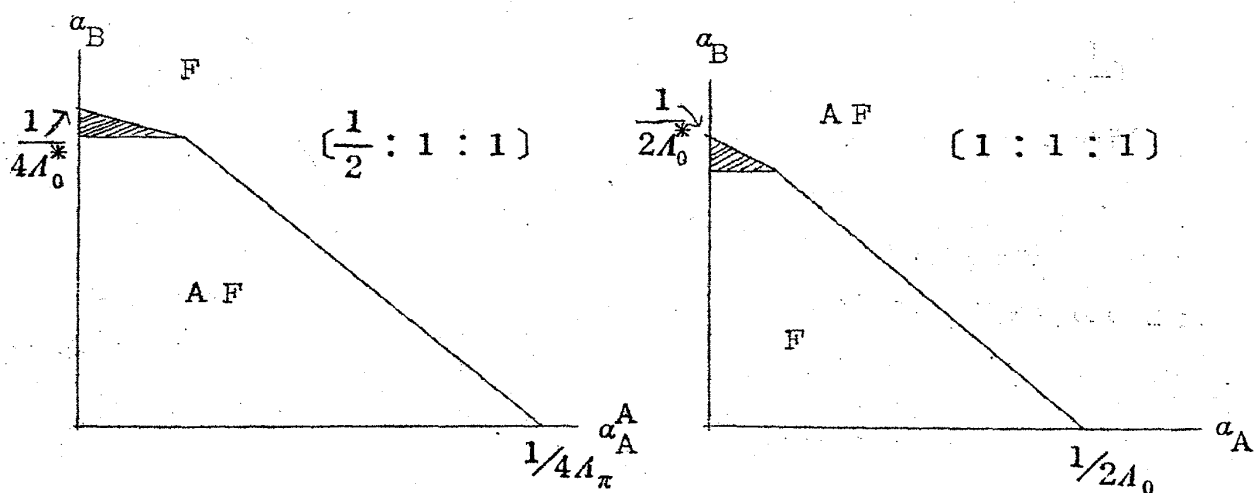
(* $[\uparrow\downarrow]$ は格子点と体心が逆向きの場合)

立方格子で同様の配置の時は

	$[000]$	$[\pi 00]$	$[\pi\pi 0]$	$[\uparrow\downarrow]$
A	8.3778	4.844	5.351	0
A^*	29.7921	32.1002	33.1184	38.7497

両方の場合に § 4, 5 と同じ図がかかるが、今は強誘電性と $[\pi 00]$ の反強誘電性 (縮んだ方向に波うつ) の安定性の比較のみに限定する。縮んだ方は反強誘電配列のうちこの場合が一番エネルギーを得をすることは表から解る。立方の場合は一がいに言えないが、比較上とつた。結果は A の $[000]$ と $[\pi 00]$ の値の大小関係が逆転していることから予想されるように、まったく逆の傾向を示している。図 [7]

図 [7]



§ 7 Summary 及び discussion

(1) 双極子系相転移に関する Takagi の精神をうけつぎその分子的段階からの基礎づけ並びに一般化を行つた。特に 2 副格子の場合について NaCl 型, CsCl 型結晶の相転移の安定性について論じた。誘電率, キューリ一定数等は相互作用定数 A と、分極率 α , 双極子能率 μ で書き表わすことができ、Takagi と同じ処法で Clausius-Mossotti 式も容易に導ける。誘電率のキューリ一点での勾配の比が 1 : 2 でこの転移が 2 次転移であることもわかる。

(2) Takagi モデルにおいて強誘電的配列が安定となるためには体中心に分極率 α^B をもつた分子が存在することが不可欠であつたが、体心が永久双極子をもつ場合には α^B はなくても強誘電的になりえる。勿論図が示すように分極率が配列安定の重要因子であることにはかわりない。単純立方格子 ($\epsilon = 0$, $\alpha^B = 0$) の場合は $T_N > T_C$ となり反強誘電性配列が安定である事実を再現している。 $\epsilon = 1$ の場合は Takagi⁽⁵⁾ と異なる結果を得た。 μ^B の存在は図が $\epsilon = 0$ の場合の重ね合わせになることを妨げる筈である。

(3) ϵ が一定値以上になると $\alpha^A = \alpha^B = 0$ でも強誘電的になり、これが CsCl 型の特徴といえる。これは $Z_5 - Z_5$ 型の反強誘電性転移点が単一の場合の Z_5 の転移点等しいのに、一方強誘電性を生ずる場合には協力現象に関与する双極子の数は 2 倍になることに帰因している。

(4) NaCl 型の場合は CsCl 型の図と対比させ結晶構造の相異による興味深い事実が見出される。 α^A , α^B が小さい場合 Takagi モデルに反して強誘電的配列が安定である。これは最も強い逆方向の電場をつくる $[100]$ 及

$[010]$ の分極が小さいことを反映している。 $T_N(Z_5)$ は分極率の小さいところでは負で存在しない。 α_B が大きくなると、分極に垂直方向の A 分子と逆向きにしようとする電場が働き α_B が十分大きくなつた時 (反強誘電的になり

Z_3 が実現するが、その前に負であつた $T_N(Z_5)$ が α_B の効果で正になつてわりこむという形になつている。 Z_3 と Z_5 の比較の物理的解釈については十分解っていない。

(5) 安定な screw 構造が存在しうる条計は、以上の議論からは $T_C(k)$ が最大値になるような $k (\neq 0, \pi)$ が存在することである。これを求めるには A_k の具体的な函数形が必要である。現在立方対称以外の結果を知らないが、これから

類推して \mathbf{k} が軸に平行な場合少くとも正方対称，斜方対称の結晶では $A_{\mathbf{k}}$ は単調に変化するようである。双極子相互作用だけから sinusoidal antiferro. は生じないようだ。実際の結晶では始めにも述べたように近距離力が存在し、この Fourier 変換した $v_{\mathbf{k}}$ と $A_{\mathbf{k}}$ の兼ね合いで $\mathbf{k}=0$ π 以外に max が生じると予想される。

(6) その場合 $v_{\mathbf{k}}$ と $A_{\mathbf{k}}$ は \mathbf{k} が0から π に変わるとき一方が単調増加，他方が単調減少と考えていけないだろうか。そして $v_{\mathbf{k}}$ の方が多分減少し、 $A_{\mathbf{k}}$ が増加 ($\mathbf{k}=\pi$ で最大) するだろう。こう仮定すれば $[\frac{1}{2} 1 1]$ の格子定数比の場合と $[1 1 1]$ の場合の比較は興味深い。立方対称ではA格子が体心立方であることを反映して $\mathbf{k} \parallel x$ 軸のとき $A_{\mathbf{k}}$ は減少 (Ferro が安定) 函数である。これを dipole の向きに垂直方向に $\frac{1}{2}$ 縮めると $A_{\mathbf{k}}$ の増減が逆転する。つまり縮めた方向に反強誘電的になる。このことは NaNO_2 が a 軸方向に格子定数が小さいこと。 ($b=5.563$, $c=5.384$, $a=3.560$) と対応して a 方向に sinusoidal 的になることと関係があるかもしれない。

終りに終始指導，討論いただいた松原先生に感謝します。

< reference >

- (1) M. Lax, J. Chem. Phys. 20 1351 (1952)
- (2) Y. Takagi, Phys. Rev. 85 315 (1952)
- (3) W.E. Brown, Handbuck der Physik XVII 1 (1956)
- (4) J.M. Luttinger-L. Tisza, Phys. Rev. 70 954 (1946)
- (5) Y. Takagi, Proc. of International Conf. on Theor. Phys 824 (1953)
- (6) H. Takahashi, J. Phys. Soc Japan. 19 499 (1954)
- (7) W.R. Heller-A. Marcus, Phys. Rev. 84 809 (1951)